

優先権主張
国名: ドイツ連邦共和国
出願日: 1975年6月19日
出願番号: DE 2527896.6
出願日: 昭和50年6月19日
出願番号: 50 2527896.6
出願日: 昭和51年1月19日
出願番号: 51 2527896.6



特許願 (1)

昭和51年6月18日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 発明の名称 ポリクロロブレンラテックスの製造方法

2. 発明者

住所 ドイツ連邦共和国ブルクハイム・ノイエンハウス 24

氏名 ハンス・ユルゲン・ベッセルカウ

3. 特許出願人

住所 ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン (海辺) 1

名称 バイエル・アグケエンジゼルシャフト

(氏名)

代表者 ヨゼフ・シュトックハウゼン

国籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自動車会館

氏名 (6078)弁護士 小田島平吉

電話 585-2256



明細書

1. 発明の名称

ポリクロロブレンラテックスの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. クロロブレンと共重合可能なモノマーを
50重量部含有していてもよいクロロブレンを、
モノマー100重量部当たり100～180重量部
の水を含有するアルカリ性水性乳液液中ににおいて、
1種または2種以上の不均化アビエチン酸のアル
カリ塩および/または成形数6～25の脂肪酸の
アルカリ塩、ならびにモノマー100重量部に対
して0.2～2.0重量部の1種または2種以上の非
イオン性乳化剤の存在において、ラジカル含有す
ることを特徴とするポリクロロブレンラテックス
の製造方法。
2. 範囲を8～6重量部の1種または2種以上
の不均化アビエチン酸のアルカリ塩の存在におい

て行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 範囲を3.5～4.5重量部の1種または2種
以上の不均化アビエチン酸のアルカリ塩の存在に
おいて行なう特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 範囲を2.5～5.0重量部の1種または2種
以上の脂肪酸のアルカリ塩の存在において行なう
特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の
方法。

5. 範囲を8～4重量部の1種または2種以上
の脂肪酸のアルカリ塩の存在において行なう特許
請求の範囲第4項記載の方法。

6. 範囲を0～70°Cの範囲の温度において行
なう特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載
の方法。

7. 範囲を10～50°Cの範囲の温度において行
なうところの特許請求の範囲第6項記載の方法。

8. 使用するモノマーを60～90%の転化率

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑰ 特開昭 52-992

⑱ 公開日 昭52(1977)1.6

⑲ 特願昭 51-71243

⑳ 出願日 昭51(1976)6.10

審査請求 未請求 (全7頁)

府内整理番号

6779 45
7342 45

㉑ 日本分類

26(B)B122.2
26(B)A151

㉒ Int.CI:

C08F 36/18
C08F 2/30

まで重合させるところの特許請求の範囲第1～7項のいずれかの方法。

9. 實質的に特定実施例の何れかに満足して本明細書中に記述したポリクロロブレンラテックスの製造方法。

10. 特許請求の範囲第1～9項の何れかに記載した方法によつて製造したポリクロロブレンラテックス。

8 発明の詳細を説明

本発明は、任意的に他のコモノマーを含むクロロブレンを、100重量部のモノマー当り100～180重量部の水を含有するアルカリ性水性乳液中で、通常の開始剤および乳化剤の存在において、ラジカル重合してポリクロロブレンラテックスを製造する方法に関する。本発明による方法は、重合の開始前に一定量の非イオン性乳化剤を添加することにより、重合中の析出物の生成を、

特開 昭52-992(2)
ほとんど完全に防止(モノマー100部当りに0.1部よりも少ない量)することができるという事実によつて特徴づけられる。

任意的に他のコモノマーを伴なうクロロブレンを水性のアルカリ性乳液中で重合せしめることによるポリクロロブレンラテックスの一般的な製造方法は公知であり、たとえば、アメリカ合衆国特許1,950,436号; 2,284,215号; 2,187,146号; 2,259,122号および2,567,117号中に記されている。

既述なことに、これらの従来の方法によつて製造したラテックスは、たとえば貯蔵中に、または機械的な応力を受ける場合に、析出物を生成する傾向がある。よく知られているクロロブレンの易重合性(フーベンーウイル、第1巻、XN/1、表788頁以下、ガオルグーチーメー出版、シントガルト、1962)のために、析出物はラ

テックスの製造および加工の間に常に生成する。

析出物の生成は、連続的な操作においては、特にやつかいである。たとえば、反応器壁がこれらの析出物でおおわれるようになり、それによつて熱の散逸が妨げられる。搅拌機の被膜および連絡管の閉塞はさらに重大である。

かくして、連続的な製造方法の遂行のためには析出物が全く生成しない重合法が特に重要である。

それ故、十分に安定であり、かくして応力に耐えることができるポリクロロブレンラテックスを製造する必要が存在する。

予想外なことに、重合せしめるべき乳液に対して重合開始前に非イオン性乳化剤を添加することによつて、安定なポリクロロブレンラテックスを製造することが可能である。

かくして、本発明は、重合の開始前に乳液に

対して、重合で100部のモノマーに対して重合で0.2乃至2.0部の量の非イオン性乳化剤を添加することを特徴とする、不均化アビエチレンのアルカリ塩および/または6乃至25炭素原子を有する脂肪酸のアルカリ塩ならびに非イオン性乳化剤の存在における、重合で100部のモノマー当り重合で100乃至180部の水を含有する水性のアルカリ性乳液中での、重合で50%に至るまでのクロロブレンと共に重合可能なコモノマーを含有することができる、クロロブレンのラジカル重合によるポリクロロブレンラテックスの製造方法を提供する。

不均化アビエチレンのアルカリ塩の例としては、ナトリウムまたはカリウム塩を挙げることができる。これらの不均化アビエチレン塩自身およびそれらの製造は、アメリカ合衆国特許2,154,629号および2,201,287号に記されている。これ

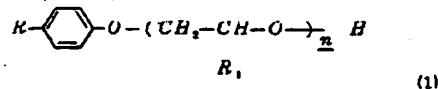
らは、たとえば、ウッドロジン、たとえ松脂を不均化することによって、取得することができる。これらのアルカリ塩は、重曹で100部のモノマー当たりに、重曹で8~6部、好ましくは3.5乃至4.5部の量で加える。

純和およば／または不純和脂肪酸のアルカリ塩のかとしては、ナトリウムまたはカリウム塩を擇ることができる。6乃至9.5炭素原子を含有する脂肪酸の例としては次の化合物を擇ることができる：カブロン酸、カブリル酸、カブリン酸、ラクリン酸、ミリスチン酸、パルミチニ酸、ステアリン酸、アラキニ酸、ベヘニ酸、カブロレン酸、ラウロレン酸、オレイン酸、エライジン酸、エイコセン酸、エルカボ酸およびリノレン酸。

脂肪酸塩は、重曹で100部のモノマー当たりに重曹で2.5乃至5.0部、好ましくは重曹で8乃至4部の量で、加えることができる。

非イオン性乳化剤のかとしては、次の類似の化合物を擇げることができる：

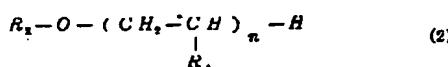
a) 式(1)および(2)に相当する置換したフェノールまたはアルコールのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物：



ここに

R_1 は枝分れ鎖および／または直鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル基、フェニル基および／またはアルキル基中に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 炭素原子を有するアルキル基によつて一つまたは一つより多く置換せしめてあるフェニル基であり、且つ

R_1 は水素原子またはメチル基であり、且つ n は1乃至80の数である；



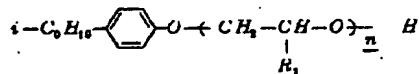
ここに

R_1 は枝分れ鎖および／または直鎖、飽和および／または不飽和の、10乃至80炭素原子を有するアルキル基を表わし、

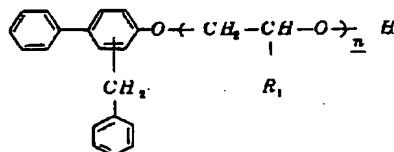
そして

R_1 および n は上記と同様である、

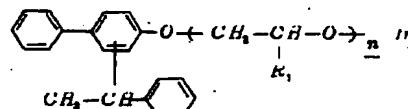
特に、下記の化合物を擇げることができる：



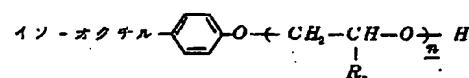
ここに n = 2乃至80；



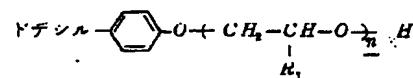
ここに n = 2乃至80；



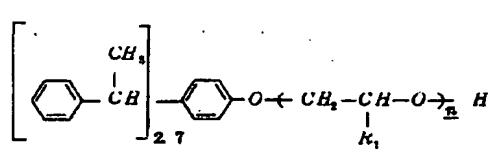
ここに n = 2乃至80；



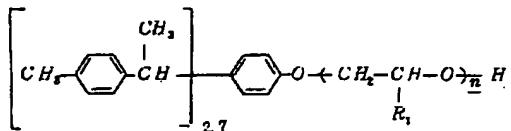
ここに n = 2乃至80；



ここに n = 2乃至80；



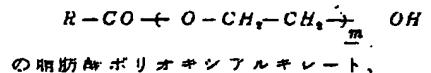
ここに n = 2乃至80；



ここで $n = 2$ 乃至 80 :

a) セチルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、デシルアルコールおよびオレイルアルコールとアルキレンオキシドまたはプロピレンオキシドの反応生成物、アルキレンオキシド単位は何れの場合においても 2 乃至 80 である:

c) 式



の脂肪酸ポリオキシアルキレート、

上式において

基 R は $\text{C}_{n_1}\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_{n_2}\text{H}_{2n-1}$ 、 $\text{C}_{n_3}\text{H}_{2n-3}$ を表わし、(但しあは 6 乃至 25 の数である

ある。

上記のすべての式において、基 R は水素またはメチルを表わす。

本合は公知の方法に従つて、乳化重合の形態により、逐級的に、またはバッチ式の何れかによつて行なう。

使用する重合開始剤は、遅離剤を与える公知の化合物、たとえば過酸化水素、過硫酸の水溶性塩、有機過酸化物(ターメンタンヒドロペルオキシド、過硫酸ベンゾイル、過硫酸ラウリル、第三-ブチルヒドロペルオキシド)および、特に有効なものとして、ドイツ公開公報 1,097,689 号による、ホルマジンスルフィン酸である。

重合は 0 乃至 70°C の範囲で行なうことができるけれども、 10 乃至 50°C の範囲の温度で行なうことが好ましい。

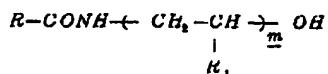
前記の乳化剤系の併用は、 10 よりも高い乳濁

特開 昭52-992(4)
り且つ、および n は 9 乃至 25 の数である)、且つ

m は 1 乃至 80 の数であり、

脂肪酸の例としてはラウリル酸、オレイン酸およびステアリン酸を挙げることができるもの:

d) 式



に相当する脂肪酸アミドポリオキシアルキレート、

ここに

基 R は a) に於いて先に定義した基 R を表わし但しあは 6 乃至 25 の数であり; そして m は 2 乃至 80 の数である、

酸成分の例としてはステアリン酸、パルミチン酸およびオレイン酸を挙げることができ

る。この pH 値を必要とし、 1.20 乃至 1.35 の pH 範囲が特に好都合である。

このようにして製造したラテックスの冷凝固点は、非イオン乳化剤中のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド基の数に依存して、非イオン乳化剤を単量体 1.00 部当り重曹で少なくとも 0.2 乃至 0.4 部の量で使用する限りは、重合の完了に際して調整する必要はない。

高いコロイド安定性を有するラテックスを与えるためには、重曹で 1.00 部の単量体に対して重曹で 0.8 乃至 1.0 部の非イオン乳化剤を用いることが特に有利である。

あらゆる場合に、単量体転化率は 80 乃至 90 %とする。ラテックスの固形物含量は、通常は、使用する水の量によつて、重曹で 20 乃至 45 %の間で変化する。

未反応の有機化合物は、たとえば 50 %において

て20トルの絶対圧力下に、水蒸気蒸留によつて除去することができる。

本発明の実行においては、クロロブレンを、それのみで混合させてもよいし、あるいは50%に至るまでを、たとえばモノビニル化合物（アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、 α -クロロアクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル）、ビニル族環式芳香族化合物（ステレン、ビニルトルエン）および共重合可能な他のモノマー化合物に混ぜることもできる。

生成する車両体の構造および性質は、公知の変性化合物、たとえばメルカプタン類、キサントゲ

ンシスルフィド類、仲鉱、沃化ベンジルおよびヨードホルムの添加によつて、広い範囲内で変えることができる。

かくして調製した粘薄なラテックスは、たとえドイツ特許1,061,506号による低温凝固およびそれに続くシートの成形によつて、またはドイツ特許1,111,804号による電解質沈殿によって、圓形ゴムに加工することができる。

前述をラテックスを用いて、たとえば、繊維用結合剤として、ビチユーメンの改善のために、弹性コンクリートの製造のために、且つある種の用法に対する接着剤として、などに使用することができる。ラテックスの使用は、多くの文献中に詳細に記されている。たとえばジョン・シー・カール、デュポン・ドニモアズ・エンド・カンパニー、ウイルミントン、デラウェアによる“ネオブレンラテックス”および“バイブレンラテック”

スおよびその工業的応用（*Baupren-Latices und ihre industriellen Anwendungen*）、グンミ、アスペスト、クンストストッフェ（*Gummi, Asbest, Kunststoffe*）、1978、5-7号、895～898、494～508および574～582頁、を参照されたい。

さらにまた、粘薄なラテックスは、公知の方法によつて、たとえばアメリカ合衆国特許2,405,724号、イギリス特許382,285号またはドイツ特許727,584号に従つて、濃縮することも可能であり、ある種の用法に対しては、たとえば軟質被膜商品の製造のため、またはフォームラバーの製造のためには、それが有利となる。

本発明を以下の実例によつて例示するが、本発明は全くこれらの実例に限定されるものではない。

ラテックスは、凝固物について次の方針によつ

て試験した：

ラテックスを毛筆あるいは毛筆を通過して手過し、存在する凝固物を手によつて圧縮し、使用した単量体の量に基づいて、存在する凝固物の量を計算する。

実施例1

水相および单量体相を室温下に乳化させる：

水相（W）：

脱塩水	重量で115.0部
不均化アビエチン酸のNa塩（圓形分70%）	重量で5.0部
苛性ソーダ	重量で0.60部
ナフタレン- β -スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物	重量で0.50部

モノマー相（M）：

クロロブレン（100gのフェノチアジンにより安定化）	重量で100部
ル-ドデシルメルカプタン	重量で0.08部

実施例 8

この乳濁液を40℃に加熱し且つ開始剤として2.5%のホルマジンスルフィン酸の水溶液を連続的に加えた。重合反応の開始後には、冷却による重合物の除去を必要とした。重合濃度を4.2%乃至4.4%に保つた。8時間後にモノマー転化率は7.0%に達した。残存モノマーの除去によって重合を停止させた。ふるい試験は重量で0.54%（使用したモノマーの量に対して）の纏つた凝固物を与えた。

実施例 2

不均化アビエチレン酸の量を重量で5.0%乃至8.0%に増大せた場合は、正確に実施例1におけると同様にして重合を行なつた。

ふるい試験において、このラテックスは重量で0.84%の纏つた凝固物を含有することが認められた。

ナフタレン- β -スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物の量を重量で0.5乃至1.0部に上昇させるほかは、実施例1に記すようにして重合を行なつた。

ふるい試験において、このラテックスは重量で0.80%の纏つた凝固物を含有することが認められた。

実施例 4

非イオン性の補助乳化剤としてドデカノールと7モルのエチレンオキシドの付加物を重量で0.50部の量で重合前に乳濁液に対して追加するほかは、実施例1におけると同様にして重合を行なつた。重合中に凝固物は全く生じなかつた。

実施例 5

イソ-ノニルフェノールと10モルのエチレンオキシドの付加物を、重合前に補助乳化剤として乳濁液に追加するほかは、実施例1に記すように

して重合を行なつた。重合中に凝固物は全く生じなかつた。

実施例 6

モノマー転化率が8.0%となるまで重合を続けるほかは、実施例5におけると同様にして重合を行なつた。重合の間に凝固物は全く生じなかつた。

実施例 7

カ-ドデシルメルカプタンを0.08部ではなく0.28部の量で使用するほかは、実施例1に記すようにして重合を行なつた。

ふるい試験において、ラテックスは重量で0.40%の纏つた凝固物を含有していることが認められた。

実施例 8

重合開始前に乳濁液に対して、イソ-ノニルフェノールと10モルのエチレンオキシドの付加物0.5部を加えるほかは、実施例7に記すようにし

てラテックスを調製した。重合中に凝固物は全く生じなかつた。

実施例 9

9.5部のクロロブレンと共に5部の2,3-ジクロロブタジエンを使用するほかは、実施例8に記すと同様にしてラテックスを調製した。

重合中に凝固物は全く生じなかつた。

実施例 10

水相およびモノマー相を窒素下に乳化させた：

水相(W)：

脱塩水	重量で1.40部
-----	----------

不均化アビエチレン酸の N-カム(固形分7.0%)	重量で7.0部
------------------------------	---------

ナフタレン- β -スルホン酸と ホルムアルデヒドの縮合物の N-カム	重量で0.7部
---	---------

苛性ソーダ	重量で0.6部
-------	---------

カーメンタンヒドロペルオキシド	重量で0.01部
-----------------	----------

イソ-ノニルフェノールと10モル
のエチレンオキシドの付加物 重畳で0.8部

モノマー相(M) :

クロロブレン(100カクルの
フェノナジンにより安定化) 重畳で100部

カルボデシルメルカプタン 重畳で0.15部

ホルマミジンスルフィン酸の2.5%水溶液の添加によつて、Mを12℃において開始させた。

反応温度を10℃に保ち、活性剤溶液を連続的に導入した。4時間後IC、転化率は70%となり、残存モノマーを除去した。重合の間に凝固物は全く生じなかつた。

実験1乃至実験10における凝固物質の比較、非イオン性の油乳化剤の顕著な安定効果を明確に示していく。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人弁理士 小田島 平 吉

5. 添付書類の目録

1 明細書	1通
2 委任状及びその訳文	各1通
譲渡証書及びその訳文	各1通
権利及び法人證明書並びにこれらの中の訳文	各1通
3 優先権証明書及びその訳文	各1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所
氏名
住所
氏名
住所
氏名
住所
氏名
住所
氏名

(2) 特許出願人

住所
名称
(氏名)
代表者
国籍

(3) 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自転車会館
氏名

THIS PAGE BLANK (USPTO)